

 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 89110191.7

 Int. Cl. 4: B41M 5/26


 Anmeldetag: 06.06.89

 Priorität: 15.06.88 DE 3820313


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 20.12.89 Patentblatt 89/51

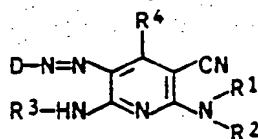
 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI

 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

 Erfinder: Etzbach, Karl-Heinz, Dr.
 Carl-Bosch-Ring 55
 D-6710 Frankenthal(DE)
 Erfinder: Lamm, Gunther, Dr.
 Heinrich-Heine-Strasse 7
 D-6733 Hassloch(DE)
 Erfinder: Loeffler, Hermann
 Haydnstrasse 23
 D-6720 Speyer(DE)
 Erfinder: Reichelt, Helmut, Dr.
 Johann-Gottlieb-Fichte-Strasse 56
 D-6730 Neustadt(DE)
 Erfinder: Sens, Rüdiger, Dr.
 Medicusstrasse 12
 D-6800 Mannheim 1(DE)

 Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen mit einer Pyridin-Kupplungskomponente.

 Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion, mit Hilfe eines Thermokopfes, wobei man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel



befinden, in der D für den Rest einer Diazokomponente steht und
 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls
 substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Cyclohexyl und
 R⁴ Alkyl bedeuten.

EP 0 346 729 A2

Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen mit einer Pyridin-Kupplungskomponente

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen, die eine Kupplungskomponente auf Diaminopyridinbasis aufweisen, von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mit Hilfe eines Thermokopfes.

Beim Thermotransferdruckverfahren wird ein Transferblatt, welches einen thermisch transferierbaren Farbstoff in einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Hilfsmitteln, auf einem Träger enthält, mit einem Heizkopf mit kurzen Heizimpulsen (Dauer: Bruchteile einer Sekunde) von der Rückseite her erhitzt, wodurch der Farbstoff aus dem Transferblatt migriert und in die Oberflächenbeschichtung eines Aufnahmemediums hineindiffundiert. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Steuerung der zur übertragenden Farbstoffmenge (und damit die Farbabstufung) durch Einstellung der an den Heizkopf abzugebenden Energie leicht möglich ist.

Allgemein wird die Farbaufzeichnung unter Verwendung der drei subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan (und gegebenenfalls Schwarz) durchgeführt. Um eine optimale Farbaufzeichnung zu ermöglichen, müssen die Farbstoffe folgende Eigenschaften besitzen:

- i) leichte thermische Transferierbarkeit,
- ii) geringe Migration innerhalb oder aus der Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums bei Raumtemperatur,
- iii) hohe thermische und photochemische Stabilität sowie Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe,
- iv) für substraktive Farbmischung die geeigneten Farbtöne aufweisen,
- v) einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten aufweisen,
- vi) bei Lagerung des Transferblattes nicht auskristallisieren,
- vii) technisch leicht zugänglich sein.

Diese Forderungen sind gleichzeitig sehr schwierig zu erfüllen, wie die Erfahrung lehrt.

Daher entsprechen die meisten der bekannten, für den thermischen Transferdruck verwendeten Farbstoffe nicht dem geforderten Anforderungsprofil.

Aus dem Stand der Technik sind bereits Farbstoffe bekannt, die in Thermotransferdruckverfahren zur Anwendung kommen. So sind beispielsweise in der EP-A-216 483 und EP-A-258 856 Azofarbstoffe beschrieben, die Diazokomponenten auf Thiophenbasis und Kupplungskomponenten auf Anilinbasis aufweisen.

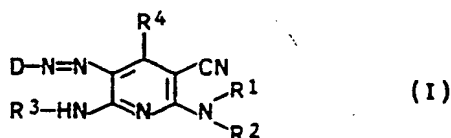
Weiterhin sind aus der EP-A-218 397 für diesen Zweck Disazofarbstoffe auf Thiophen- und Anilinbasis bekannt.

Die JP-A-30 392/1985 lehrt die Verwendung von Azofarbstoffen, die eine Diazokomponente auf 5-Aminothia-2,4-diazolbasis und eine Kupplungskomponente auf Anilinbasis aufweisen.

Schließlich ist auf der JP-A-227 092/1986 die Verwendung von Azofarbstoffen bekannt, deren Diazo- und Kupplungskomponenten der Anilinreihe entstammen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen bereitzustellen, wobei die Farbstoffe die obengenannten Forderungen i) bis vii) möglichst gut erfüllen sollten.

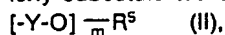
Es wurde gefunden, daß die Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion, mit Hilfe eines Thermokopfes vorteilhaft gelingt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I



befinden, in der

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzyloxy, Halogenbenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cy-

ano substituiert sein können, Wasserstoff, gegebenenfalls durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiertes Cyclohexyl oder einen Rest der Formel II



5 worin

Y für C₂-C₆-Alkylen

m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und

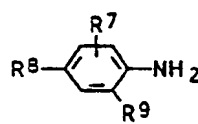
R⁵ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,

R⁴ C₁-C₄-Alkyl und

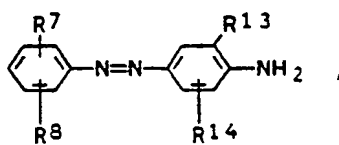
10 D den Rest einer Diazokomponente bedeuten.

Der Rest D in Formel I leitet sich z.B. von einer Diazokomponente ab, die aus der Anilin-, Phenylazoanilin-, Aminothiophen-, Phenylazoaminothiophen-, Aminothiazol-, Phenylazoaminothiazol-, Aminoisothiazol- oder Aminothiadiazolreihe stammt.

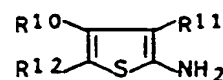
Bevorzugt ist die Verwendung von Farbstoffen der Formel I, in der sich der Rest D z.B. von einer
15 Diazokomponente D-NH₂ der Formel



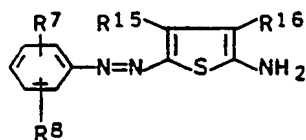
(IVa)



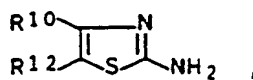
(IVb)



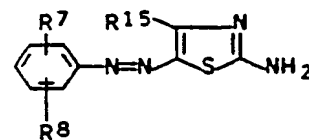
(IVc)



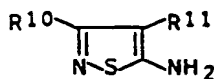
(IVd)



(IVe)

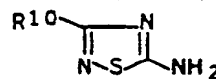


(IVf)



(IVg)

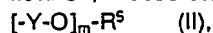
oder



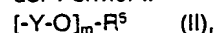
(IVh)

35 ableitet, wobei

R⁷, R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkylalkyl oder Alkanoyloxyalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen können, Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, einen Rest der Formel II



in der Y, R⁵ und m jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, oder einen Rest der Formel -CO-OR¹⁷, -CO-NR¹⁷R¹⁸, -SO₂-R¹⁷, -SO₂-OR¹⁷ oder SO₂-NR¹⁷R¹⁸, worin R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkylalkyl oder Alkanoyloxyalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen können, Wasserstoff oder für einen Rest der Formel II

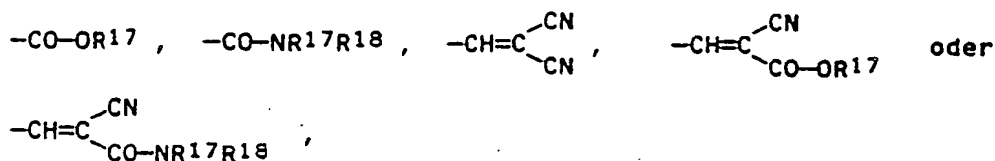


in der Y, R⁵ und m jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, stehen,

R¹⁰ Wasserstoff, Chlor, Cyano, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Alkoxyalkyl, das bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen kann, Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Benzyloxy substituiert ist, Benzyl, Benzyloxy oder einen Rest der Formel -CO-OR¹⁷ oder -CO-NR¹⁷R¹⁸, worin R¹⁷ und R¹⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

R¹¹ Wasserstoff, Cyano, Nitro oder einen Rest der Formel -CO-OR¹⁷ oder -CO-NR¹⁷R¹⁸, worin R¹⁷ und R¹⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

55 R¹² Cyano, Nitro, Formyl oder einen Rest der Formel



worin R^{17} und R^{18} jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Cyano, Nitro oder einen Rest der Formel ---CO---OR^{17} oder $\text{---CO---NR}^{17}\text{R}^{18}$, worin R^{17} und R^{18} jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

R^{15} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor und

R^{16} Cyano oder einen Rest der Formel ---CO---OR^{17} oder $\text{---CO---NR}^{17}\text{R}^{18}$, worin R^{17} und R^{18} jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeuten.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Reste Y sind z.B. Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 2,3-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen oder 2-Methylpentamethylen.

Geeignete Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{17} und R^{18} sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{17} und R^{18} sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{17} und R^{18} sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl oder Dodecyl.

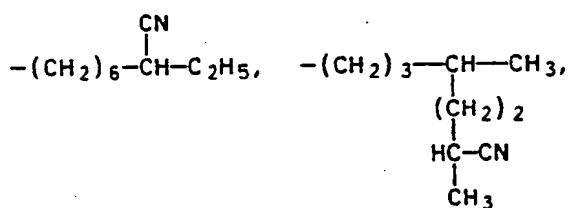
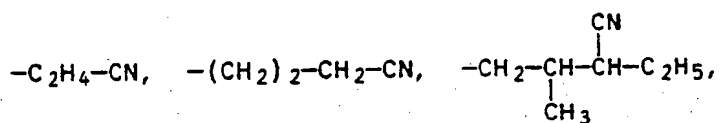
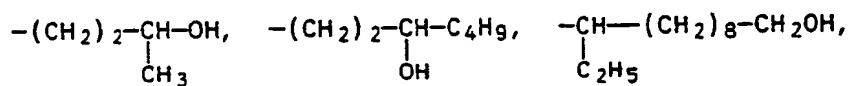
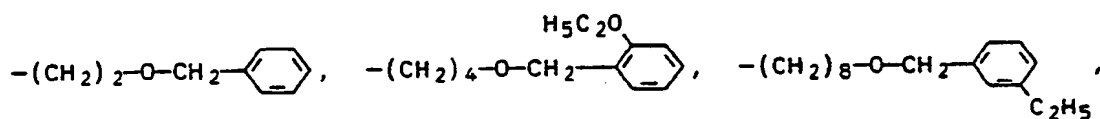
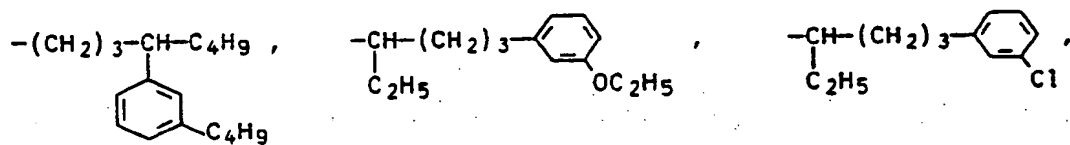
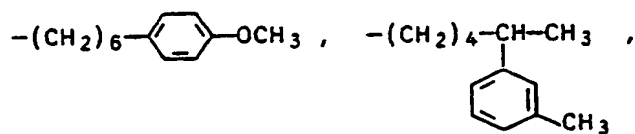
Reste R^1 , R^2 und R^3 sind weiterhin z.B. Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen (vgl. dazu Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217 sowie Band 11, Seiten 435 und 436).)

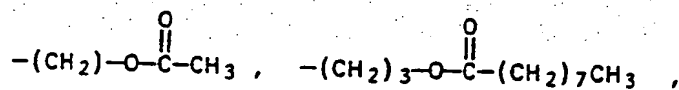
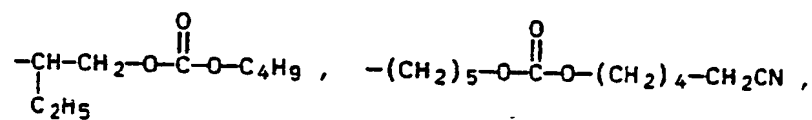
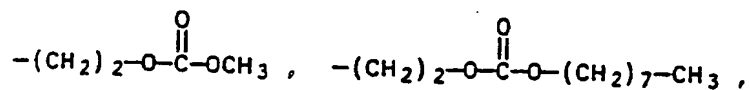
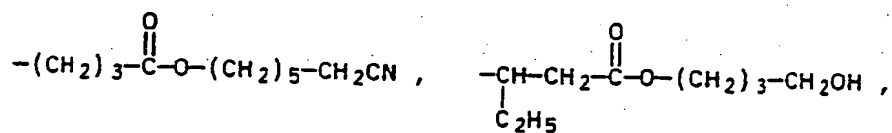
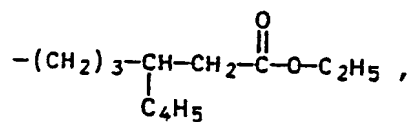
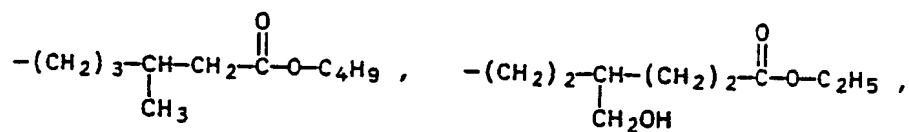
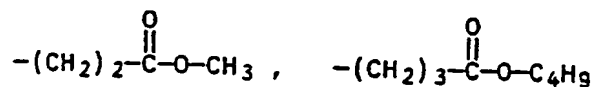
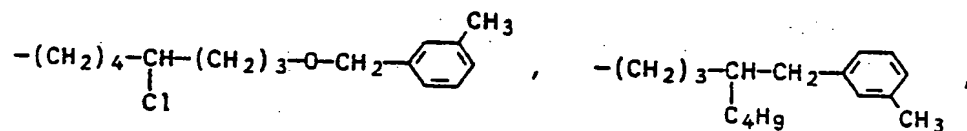
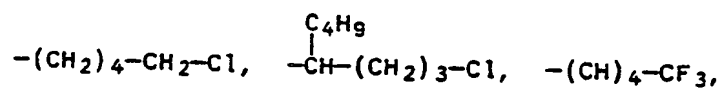
Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{17} und R^{18} sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 4-Ethoxybutyl, 4-Butoxybutyl, 4-(2-Ethylhexyloxy)butyl, 8-Methoxyoctyl oder 8-Butoxyoctyl.

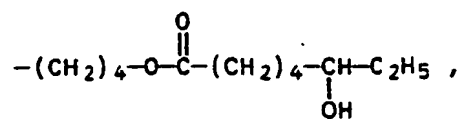
Reste R^{10} , R^{13} und R^{14} sind weiterhin beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

Reste R^{10} sind weiterhin z.B. Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio oder 2-Ethylhexylthio.

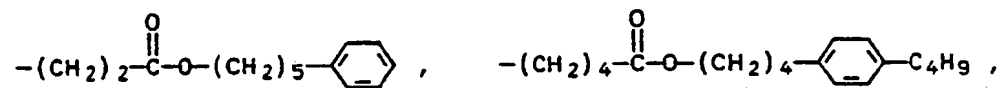
Reste R^1 , R^2 und R^3 sind weiterhin z.B. Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl,



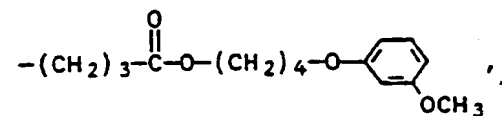




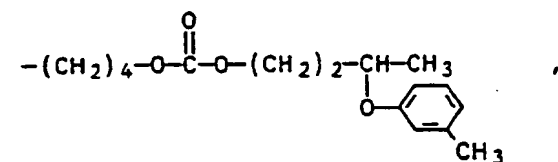
5



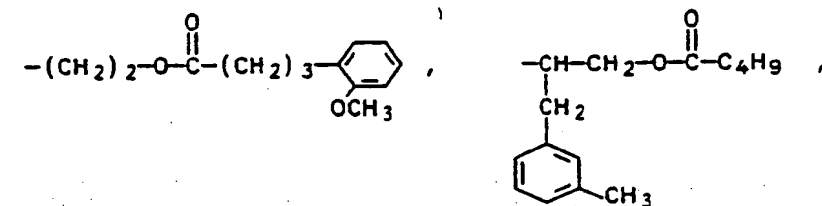
10



15

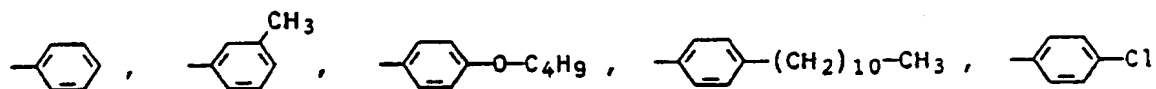


20

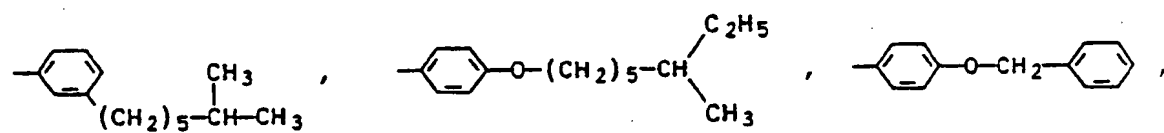


25

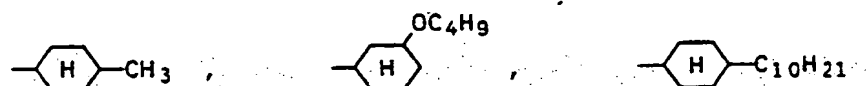
30



35



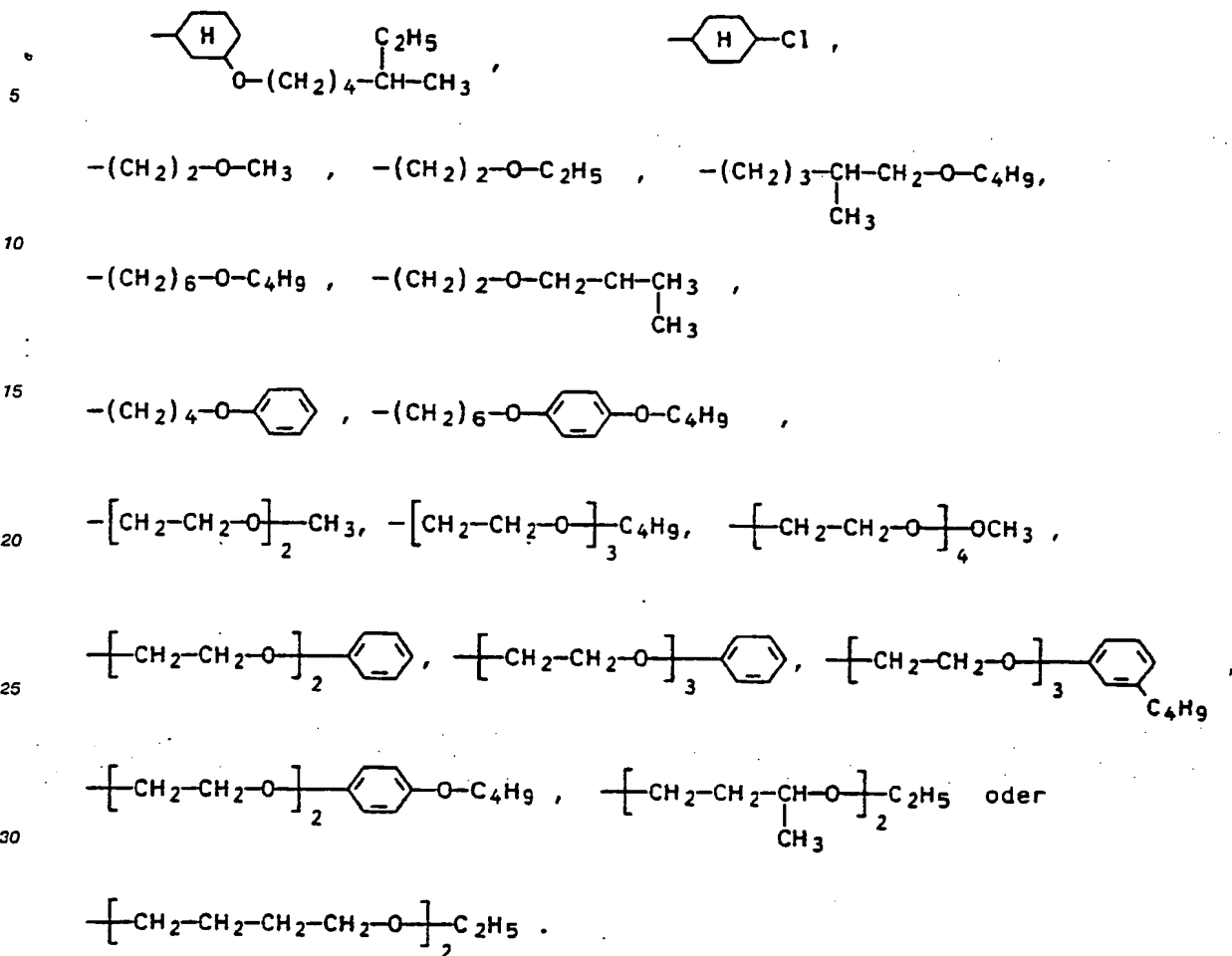
40



45

50

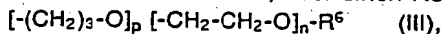
55



Für die Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{17} und R^{18} gelten jeweils die entsprechenden obengenannten beispielhaften Aufzählungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bevorzugt, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

40 R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 15 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyphenyl oder Cyano substituiert sein können, oder einen Rest der Formel III



worin

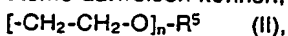
45 n für 1, 2, 3 oder 4,

p für 0 oder 1 und

R^6 für C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen, und

R^4 Methyl bedeuten.

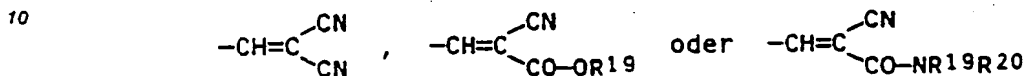
Besonders bevorzugt ist das neue Verfahren, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet, die der Formel IVa, IVb, IVd oder IVf gehorcht, wobei R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyacetylalkyl oder Alkanoyloxyalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatome aufweisen können, Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro oder einen Rest der Formel $-CO-OR^{19}$, $-CO-NR^{19}R^{20}$, $-SO_2-R^{19}$, $-SO_2-OR^{19}$ oder $SO_2-NR^{19}R^{20}$, worin R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander jeweils für



in der R^5 und n jeweils die oben genannte Bedeutung besitzen, stehen, bedeuten.

Weiterhin besonders bevorzugt ist das neue Verfahren, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet, die der Formel IVc gehorcht, wobei

- 5 R^{10} Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_8 -Alkyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,
 R^{11} Cyano oder einen Rest der Formel $-CO-OR^{19}$ oder $-CO-NR^{19}R^{20}$, worin R^{19} und R^{20} jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, und
 R^{12} einen Rest der Formel



worin R^{19} und R^{20} jeweils die oben genannte Bedeutung besitzen, bedeuten.

- 15 Weiterhin bevorzugt ist das neue Verfahren, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet, die der Formel IVe gehorcht, wobei

- R^{10} Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_8 -Alkyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl und
 20 R^{12} Cyano, Nitro, Formyl oder einen Rest der Formel $-CO-OR^{19}$, wobei R^{19} die obengenannte Bedeutung besitzt, bedeuten.

Weiterhin bevorzugt ist das neue Verfahren, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet, die der Formel IVg gehorcht, wobei

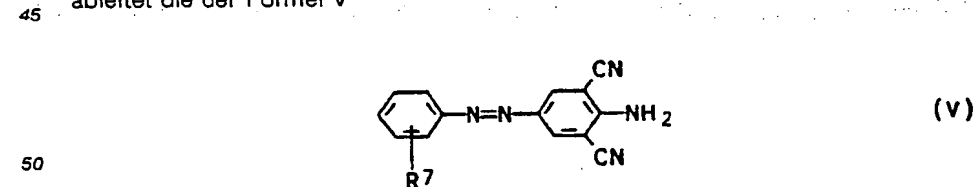
- 25 R^{10} C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, Alkoxyalkyl, das bis zu 8 Kohlenstoffatome aufweisen kann, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, oder Benzyloxy und
 R^{11} Cyano, Nitro oder den Rest der Formel $-CO-OR^{19}$, wobei R^{19} die obengenannte Bedeutung besitzt, bedeuten.

- 30 Weiterhin bevorzugt ist das neue Verfahren, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet, die der Formel IVc gehorcht, wobei

- R^{10} Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, Alkoxyalkyl, das bis zu 8 Kohlenstoffatome aufweisen kann, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder den Rest der Formel $-CO-OR^{19}$, wobei R^{19} die obengenannte Bedeutung besitzt,
 35 R^{11} Cyano oder den Rest der Formel $-CO-OR^{19}$, wobei R^{19} die obengenannte Bedeutung besitzt, und
 R^{12} Cyano, Nitro, Formyl oder den Rest der Formel $-CO-OR^{19}$, wobei R^{19} die obengenannte Bedeutung besitzt, bedeuten.

- Besonders gute Ergebnisse erzielt man, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet, die der Formel IVa, IVb, IVc, IVd, IVe, IVf oder IVg gehorcht, worin R^{19} und (falls vorhanden) R^{20} Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten.

- Man erzielt weiterhin besonders günstige Ergebnisse, wenn man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der der Rest D sich von einer Diazokomponente ableitet die der Formel V



gehorcht, worin R^7 die obengenannte Bedeutung besitzt.

- 55 Die Farbstoffe der Formel I sind in sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Im Vergleich zu den bei den bekannten Verfahren verwendeten Farbstoffen zeichnen sich die beim erfindungsgemäßen Verfahren übertragenen Farbstoffe im allgemeinen durch verbesserte Migrationseigenschaften im Aufnahmemedium bei Raumtemperatur, leichtere thermische Transferierbarkeit, leichtere tech-

nische Zugänglichkeit, bessere Resistenz gegen Feuchtigkeit und chemische Stoffe, höhere Farbstärke, bessere Löslichkeit, höhere Farbtonreinheit und insbesondere durch wesentlich höhere Lichtechtheit aus.

Weiterhin ist überraschend, daß die Farbstoffe der Formel I gut transferierbar sind, obwohl sie ein relativ hohes Molekulargewicht besitzen.

5 Zur Herstellung der für das Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die Farbstoffe in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. Chlorbenzol, Isobutanol, Methyläthylketon, Methylenchlorid, Toluol, Tetrahydrofuran oder deren Mischungen, mit einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls unter Zugabe von Hilfsmitteln, zu einer Druckfarbe verarbeitet. Diese enthält den Farbstoff vorzugsweise in molekular-dispers gelöster Form. Die Druckfarbe wird mittels einer Rakel auf den inerten Träger aufgetragen, und die Färbung an der Luft getrocknet. Als Bindemittel kommen alle Resins oder Polymermaterialien in Betracht, welche in organischen Lösungsmitteln löslich sind und den Farbstoff an den inerten Träger abreibfest zu binden vermögen. Dabei werden solche Bindemittel bevorzugt, welche den Farbstoff nach Trocknung der Druckfarbe an der Luft in Form eines klaren, transparenten Films aufnehmen, ohne daß dabei eine sichtbare Auskristallisation des Farbstoffes auftritt.

15 Beispiele für solche Bindemittel sind Cellulosederivate, z. B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrate, Stärke, Alginate, Alkylresins, Vinylresins, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyrate oder Polyvinylpyrrolidone. Weiterhin kommen Polymere und Copolymere von Acrylaten oder deren Derivate, wie Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylate oder Styrolacrylatcopolymere, Polyesterresins, Polyamidresins, Polyurethanresins oder natürliche CH-Resins, wie Gummi Arabicum, als Bindemittel in Betracht. Weitere geeignete Bindemittel sind in der DE-A-3 524 519 beschrieben.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose.

Das Verhältnis Bindemittel zu Farbstoff variiert vorzugsweise zwischen 5:1 und 1:1.

25 Als Hilfsmittel kommen z.B. Trennmittel in Betracht, wie sie in der EP-A-227 092, EP-A-192 435 oder den dort zitierten Patentanmeldungen spezifiziert sind, darüber hinaus besonders organische Additive, welche das Auskristallisieren der Transferfarbstoffe bei Lagerung und beim Erhitzen des Farbbandes verhindern, z.B. Cholesterin oder Vanillin.

Inerte Träger sind z.B. Seiden-, Lösch- oder Pergaminpapier oder Kunststoffolien mit guter Wärmebeständigkeit, z.B. gegebenenfalls metallbeschichteter Polyester, Polyamid oder Polyimid. Der inerte Träger wird auf der dem Thermokopf zugewandten Seite gegebenenfalls zusätzlich mit einer Gleitmittelschicht (Slipping layer) beschichtet, um ein Verkleben des Thermokopfes mit dem Trägermaterial zu verhindern. Geeignete Gleitmittel werden z.B. in der EP-A-216 483 oder EP-A-227 095 beschrieben. Die Dicke des Farbstoff-Trägers beträgt im allgemeinen 3 bis 30 μm , vorzugsweise 5 bis 10 μm .

35 Als Farbstoffnehmerschicht kommen prinzipiell alle temperaturstabilen Kunststoffschichten mit Affinität zu den zu transferierenden Farbstoffen in Betracht, deren Glasumwandlungstemperatur T_g vorzugsweise im Temperaturbereich $50^\circ\text{C} < T_g < 100^\circ\text{C}$ liegen sollte, z.B. modifizierte Polycarbonate oder Polyester. Geeignete Rezepturen für die Nehmerschichtzusammensetzung werden z.B. in der EP-A-227 094, EP-A-133 012, EP-A-133 011, EP-A-111 004, JP-A-199 997/1986, JP-A-283 595/1986, JP-A-237 694/1986 oder JP-A-127 392/1986 ausführlich beschrieben.

40 Die Übertragung erfolgt mittels eines Thermokopfes, der auf eine Temperatur von $\geq 300^\circ\text{C}$ aufheizbar sein muß, damit der Farbstofftransfer im Zeitbereich $t: 0 < t < 15 \text{ msec}$ erfolgen kann. Dabei migriert der Farbstoff aus dem Transferblatt und diffundiert in die Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums.

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Transfer der Farbstoffe

50 Um das Transferverhalten der Farbstoffe quantitativ und in einfacher Weise prüfen zu können, wurde der Thermotransfer mit großflächigen Heizbacken statt eines Thermokopfes durchgeführt, wobei die Transfer Temperatur im Bereich $70^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ variiert und die Transferzeit auf 2 Minuten festgelegt wurde.

55 A) Allgemeines Rezept für die Beschichtung der Träger mit Farbstoff:

X g Bindemittel wurden in 8 ml Toluol/Ethanol (8:2 v/v) bei 40 bis 50°C gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 0,25 g Farbstoff (und gegebenenfalls Cholesterin als Hilfsmittel) in 5 ml Tetrahydrofuran

eingeführt. Die so erhaltene Druckpaste wurde mit einer 80 µm Rakel auf eine Polyesterfolie (Dicke: 6 bis 10 µm) abgezogen und mit einem Fön getrocknet. (Das Gewichtsverhältnis Farbstoff:Bindemittel:Hilfsmittel, aus dem sich die absolute Bindemittel- und Hilfsmittelmenge ableiten läßt, ist jeweils in den Tabellen angegeben.)

5

B) Prüfung auf thermische Transferierbarkeit

Die verwendeten Farbstoffe wurden in der folgenden Weise geprüft:

- 10 Die den zu prüfenden Farbstoff in der Beschichtungsmasse (Vorderseite) enthaltende Polyesterfolie (Geber) wurde mit der Vorderseite auf kommerziell erhältliches Hitachi Color Video Print Paper (Nehmer) gelegt und aufgedrückt. Geber/Nehmer wurden dann mit Aluminiumfolie umwickelt und zwischen zwei beheizten Platten bei verschiedener Temperatur T (im Temperaturintervall 70 °C < T < 120 °C) erhitzt. Die in die glänzende Kunststoffschicht des Nehmers diffundierte Farbstoffmenge ist proportional der optischen Dichte
- 15 (= Extinktion A). Letztere wurde photometrisch bestimmt. Trägt man den Logarithmus der im Temperaturintervall zwischen 80 und 110 °C gemessenen Extinktion A der angefärbten Nehmerpapiere gegen die zugehörige reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man Geraden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie ΔE_T für das Transferexperiment berechnet wird:

20

$$\Delta E_T = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\Delta \log A}{\Delta \left[\frac{1}{T} \right]}$$

25

Zur vollständigen Charakterisierung wurde aus den Auftragungen zusätzlich die Temperatur T [°C] entnommen, bei der, falls nicht anders angegeben, die Extinktion A der angefärbten Nehmerpapiere den Wert 2 erreicht.

- Die in den folgenden Tabellen aufgeführten Farbstoffe wurden nach A) verarbeitet und die erhaltenen, mit Farbstoff beschichteten Träger nach B) auf das Transferverhalten geprüft. In der Tabelle sind jeweils die
- 30 Thermotransferparameter T* und ΔE_T , die Absorptionsmaxima der Farbstoffe λ_{\max} (gemessen in Methylenchlorid), die verwendeten Bindemittel sowie das Gewichtsverhältnis von Farbstoff:Bindemittel:Hilfsmittel aufgeführt.

35 Dabei gelten folgende Abkürzungen:

B = Bindemittel (EC = Ethylcellulose, EHEC = Ethylhydroxyethylcellulose, AC = Celluloseacetobutyrat, MS = Mischung aus Polyvinylbutyrat und Ethylcellulose im Gewichts-

40 verhältnis 2:1)

F = Farbstoff

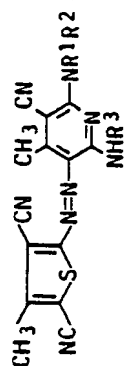
Chol = Cholesterin (Hilfsmittel)

45

50

55

Tabelle 1

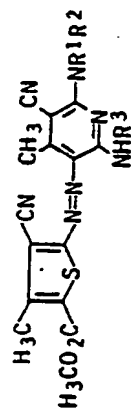


Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ C ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	544	EC	-	1:4	106	17
2	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	543	EC	-	1:4	109	14
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	544	EHE	-	1:4	105	12
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	544	AC	-	1:4	110	16
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃		EC	-	1:3	96	24
6	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	543	EHEC	-	1:4	109	13
7	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	543	EC	+	1:4:0,75	92	25
8	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	543	EC	-	1:2	91	24
9	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₅	532	EC	-	1:4	113	21
10	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	547	EC	+	1:4:0,75	111	25
11	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	533	EC	+	1:4:0,75	93	19
12	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	533	EHEC	+	1:4:0,75	90	28
13	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	534	EC	+	1:4:0,75	96	23
14	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	534	EHEC	+	1:4:0,75	92	31
15	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	535	EC	-	1:2	95	31
16	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	535	EC	-	1:4	101	24
17	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	535	EC	+	1:4:0,75	95	24

Tabelle 1 - Forts.

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
18	H	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	530	EC	+	1:4:0,75	102	21
19	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ -OCOCH ₃	528	EC	+	1:4	130	20
20	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	530	EC	+	1:5:0,75		
21	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃	541	EC	+	1:4:0,75	97	25
22	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	534	EC	+	1:4:0,5	88	20
23	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	534	EC	+	1:4:0,75	88	32
24	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	534	EC	+	1:4:1,0	85	25
25	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	534	EC	-	1:4	94	20
26	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₀ CN	532	EC	-	1:4	100	23
27	H	C ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	534	EC	-	1:4	127	11
28	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	545	MS	-	1:4	119	18
29	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCOCH ₃	541	MS	-	1:4	107	9,0

Tabelle 2

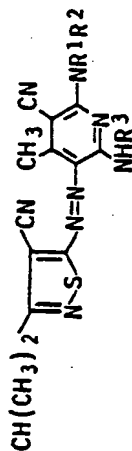


Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
30	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	534	EC	+	1:4:0,75	100	32 °
31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃	534	EC	+	1:4:0,75	104	26
32	H	CH-C ₃ H ₆ CH(CH ₃) ₂ CH ₃	CH-C ₃ H ₆ CH(CH ₃) ₂ CH ₃	530	EC	+	1:4:0,75	101	29
33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ OCH ₃	536	EC	+	1:4:0,75	97	27
34	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	534	EC	+	1:4:0,75	94	23
35	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	534	EC	-	1:4	110	26
36	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	534	EHE	-	1:4	104	17
37	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	532	EC	-	1:4	115	19
38	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	532	EC	-	1:4	110	25
39	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	H	515	EC	+	1:4:0,75	115	21
40	H	C ₂ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	514	EC	+	1:4:0,75	109	31
41	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	H	515	EC	+	1:4:0,75	106	32
42	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	515	EC	+	1:4:0,75	108	30
43	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₂ H ₅	H	515	EC	+	1:4:0,75	106	30
44	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	537	EC	+	1:4:0,75	98	21

Tabelle 2 - Forts.

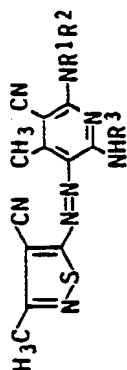
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔET $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
45	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	534	EC	-	1:4	113	24
46	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	H	513	EC	-	1:4	113	27
47	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	536	EC	-	1:4	112	19
48	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	537	MS	-	1:4	105	13
49	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	537	EC	-	1:4	98	20

Tabelle 3



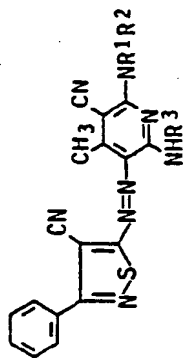
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
50	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₅ OC ₂ H ₅	522	EC	+	1:4:0,75	92	28

Tabelle 4



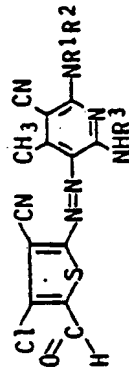
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
51	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	522	EC	+	1:4:0,75	84	21
52	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	524	EC	+	1:4:0,75	100	32
53	H		C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	532	EC	+	1:4:0,75	93	22
54	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₂ H ₅	H	494	EC	+	1:4:0,75	90	21

Tabelle 5



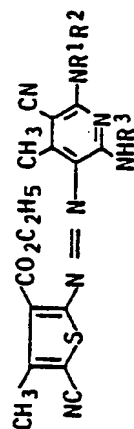
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
55	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	527	EC	+	1:2:0,75	100	30
56	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	526	EC	+	1:2:0,75	91	29
57	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	527	EC	+	1:4:0,75	116	24
58	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃		527	EC	+	1:4:0,75	108	27
59	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	528	EC	-	1:4	127	20

Tabelle 6



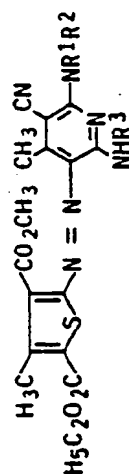
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
60	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	557	EC	+	1:2:0,75	107	22
61	H	C ₃ H ₆ OCHCH ₃ CH ₂ OCH ₃	H	537	EC	+	1:4:0,75	101	30
62	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	534	EC	+	1:4:0,75	95	23
63	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	537	EC	+	1:4:0,75	107	29
64	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	565	EC	-	1:4	106	20
65	H	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	547	MS	-	1:4	116	14

Tabelle 7



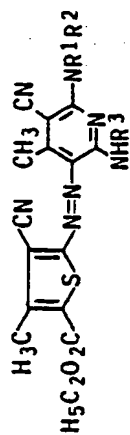
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
66	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	H	515	EC	+	1:4:0,75	102	24
67	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	514	EC	+	1:4:0,75	100	32

Tabelle 8



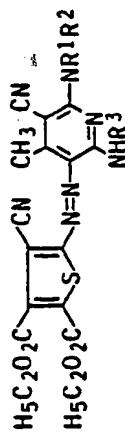
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
68	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	519	EC	+	1:4:0,75	97	26
69	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	526	EC	+	1:4:0,75	96	24

Tabelle 9



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T _g [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
70	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	534	EC	-	1:4	112	24
71	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	534	EC	-	1:4	112	24

Tabelle 10



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T _m [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
72	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	520	EC	+	1:4:0,75	98	20
73	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	545	EC	+	1:4:0,75	96	25

Tabelle 11

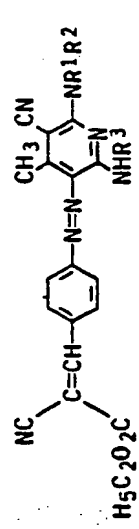
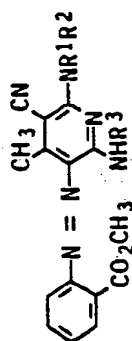
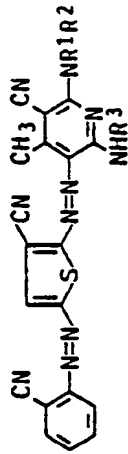
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³		λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
74	H	CH(C ₂ H ₅)CH ₂ OCH ₃	CH(C ₂ H ₅)CH ₂ OCH ₃		502	EC	+	1:4:0,75	95	22
75	H	CH(C ₂ H ₅)CH ₂ OCH ₃	CH(CH ₃) ₂		503	EC	+	1:4:0,75	100	24

Tabelle 12



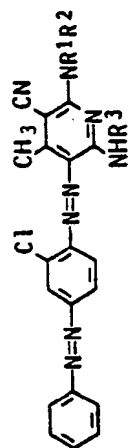
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
76	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	442	EC	-	1:4	107	26

Tabelle 13



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
77	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	619	EC	+	1:4:0,75	100	29
78	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	619	EC	+	1:4:0,75	110	26
79	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	618	EC	-	1:4	123	17

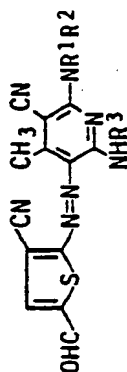
Tabelle 14



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T _m [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
80	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃	508	EC	+	1:4:0,75	94	31
81	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	515	EC	-	1:2	86	28
82	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	515	EC	+	1:4:0,75	93	30
83	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	508	EC	-	1:2	89	17
84	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	508	EC	+	1:4:0,75	95	25
85	H	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	505	EC	-	1:4	109	30
86	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	504	EC	-	1:4	103	26
87	H	C ₃ H ₆ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCH ₃	497	EC	-	1:4	105	30

Tabelle 15

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
88	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ O ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	548	EC	-	1:4	123	15



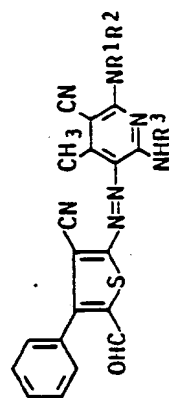


Tabelle 16

Beispiel Nr.	R1	R2	R3	λ_{\max} [nm]	B	Chol. F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
89	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	555	EC	- 1:4	110	23
90	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	558	EC	- 1:4	111	18

5

10

15

20

25

30

35

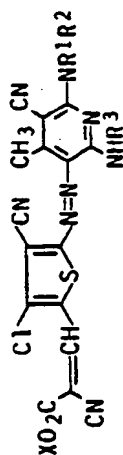
40

45

50

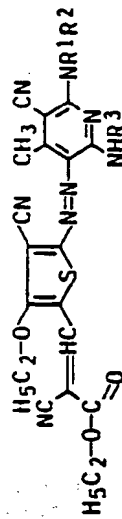
55

Tabelle 18



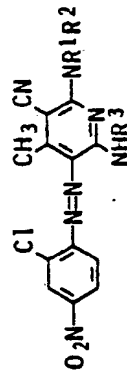
Beispiel Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T [*] [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
96	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	598	EC	-	1:4	117	28
97	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	601	EC	-	1:4	127	16

Tabelle 19



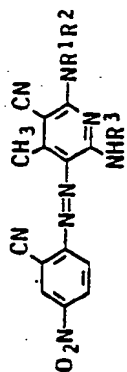
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T^*_{OC} [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
98	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OH ₃	601	EC	-	1:4	127	16
99	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	601	EC	-	1:4	129	15
100	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	607	EC	-	1:4	124	15
101	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₄ H ₉	605	EC	+	1:4:0,75	98	21

Tabelle 20



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T _m [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
102	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	517	EC	+	1:4:0,75	84	15
103	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	518	EC	+	1:4:0,75	87	20
104	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	504	EC	+	1:4:0,75	97	22
105	H	C ₂ H ₄ OC(=O)NH(C ₄ H ₉)	C ₂ H ₅	501	EC	+	1:4:0,75	111	24

Tabelle 21



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
106	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	531	EC	-	1:4	107	16

5

10

15

20

25

30

35

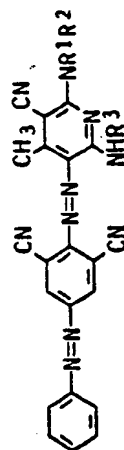
40

45

50

55

Tabelle 22



Beispiel Nr.	R1	R2	R3	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T^* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
107	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	555	EC	-	1:4	118	16

Tabelle 23


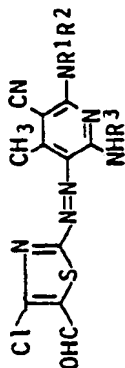
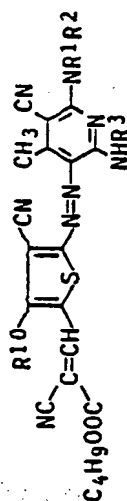
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
108	H		C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	532	EC	-	1:4	102	15

Tabelle 24



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T _m [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
109	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	535	MS	-	1:4	87	21
110	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	537	MS	-	1:4	91	19

Tabelle 25



Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R10	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T_m [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
111	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	H	595	MS	-	1:4	118	16
112	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	CH ₃	598	MS	-	1:4	122	14

5

10

15

20

25

30

35

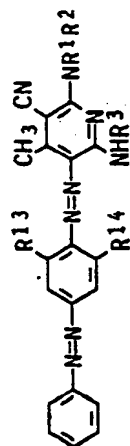
40

45

50

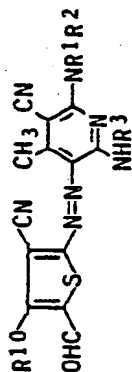
55

Tabelle 26



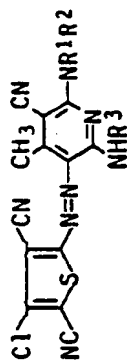
Beispiel Nr.	R1	R2	R3	R13	R14	λ_{\max} [nm]	B	Chol. F:B:Chol.	$[\alpha]_D^{25}$	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
123	H	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	C_6H_5	H	H	495	EC	+ 1:4:0,75	113	32

Tabelle 27



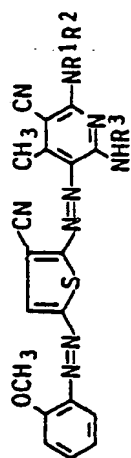
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ¹⁰	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
114	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	CH ₃	540	MS	-	1:4	109	14

Tabelle 28



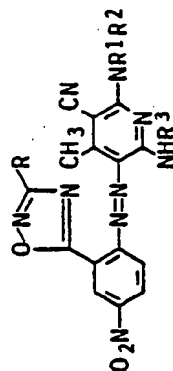
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
115	H	C ₃ H ₆ OCH(CH ₃) ₂	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	544	MS	-	1:4	107	20
116	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	544	MS	-	1:4	106	17

Tabelle 29



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm]	B	Chol.	F:B:Chol.	T _m [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
117	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	601	EC	-	1:4	126	17

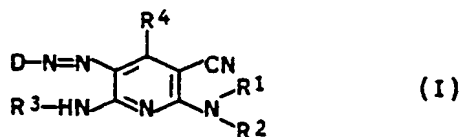
Tabelle 30



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	λ_{\max} [nm]	B	Chol.	F:8:Chol.	T* [°C]	ΔE_T $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
118	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	511	EC	-	1:4	121	17
119	H	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	510	EC	-	1:4	108	24
120	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₂ H ₄ OC ₃ H ₇	520	EC	-	1:4	113	24
121	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₂ C ₆ H ₅	521	EC	+	1:4:0,75	102	29
122	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	523	EC	+	1:4:0,75	121	15

Ansprüche

1. Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion, mit Hilfe eines Thermokopfes, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I



befinden, in der

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyloxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Benzyloxy, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy, C₁-C₄-Alkoxybenzyloxy, Halogenbenzyloxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein können, Wasserstoff, gegebenenfalls durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Halogen oder Benzyloxy substituiertes Cyclohexyl oder einen Rest der Formel II

$[-Y-O]_m R^5$ (II),

worin

Y für C₂-C₆-Alkylen

m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und

R⁵ für C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen,

R⁴ C₁-C₄-Alkyl und

D den Rest einer Diazokomponente bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Träger ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 15 Kohlenstoffatome aufweisen und durch Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl oder Cyano substituiert sein können, oder eine Rest der Formel III

$[-(CH_2)_3-O]_p [-CH_2-CH_2-O]_n R^5$ (III),

worin

n für 1, 2, 3 oder 4,

p für 0 oder 1 und

R⁵ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, und

R⁴ Methyl bedeuten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Träger ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I befinden, in der D sich von einer Diazokomponente D-NH₂ ableitet, die aus der Anilin-, Phenylazoanilin-, Aminothiophen-, Phenylazoaminothiophen-, Aminothiazol-, Phenylazoaminothiazol-, Aminoisothiazol- oder Aminothiadiazolreihe stammt.



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: **89110191.7**


 Int. Cl. 5: **B41M 5/26**

 Anmeldetag: **06.06.89**


 Priorität: **15.06.88 DE 3820313**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.89 Patentblatt 89/51


 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

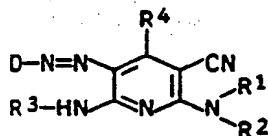
 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
 Recherchenberichts: **04.04.90 Patentblatt 90/14**

 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Bosch-Ring 55
D-6710 Frankenthal(DE)
 Erfinder: **Lamm, Gunther, Dr.**
Heinrich-Heine-Strasse 7
D-6733 Hassloch(DE)
 Erfinder: **Loeffler, Hermann**
Haydnstrasse 23
D-6720 Speyer(DE)
 Erfinder: **Reichelt, Helmut, Dr.**
Johann-Gottlieb-Flechte-Strasse 56
D-6730 Neustadt(DE)
 Erfinder: **Sens, Rüdiger, Dr.**
Medicusstrasse 12
D-6800 Mannheim 1(DE)

 Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen mit einer Pyridin-Kupplungskomponente.

 Verfahren zur Übertragung von Azofarbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion, mit Hilfe eines Thermokopfes, wobei man einen Träger verwendet, auf dem sich ein oder mehrere Azofarbstoffe der Formel



EP 0 346 729 A3

befinden, in der D für den Rest einer Diazokomponente steht und
 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Cyclohexyl und
 R⁴ Alkyl bedeuten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 0191

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X,E	EP-A-340722 (EASTMAN KODAK COMPANY) * das ganze Dokument *	1-3	B41M5/26
Y	GB-A-2159971 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) * Seite 8, Zeilen 40 - 45 * * Seite 8, Zeilen 50 - 55 * * Seite 38; Figuren 3, and, 5 *	1-3	
Y	FR-A-2259882 (BASF AG.) * das ganze Dokument *	1-3	
Y	DE-A-3330155 (BASF AG.) * das ganze Dokument *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B41M D06P
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06 FEBRUAR 1990	Prüfer BACON A. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.82) (P0403)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.